

1/9/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

©(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001856657

WPI Acc No: 1977-77686Y/197744

Stabilisation of linear polyesters - esp. polyalkylene terephthalates, by addn. of phosphite esters

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2615341	A	19771027				197744 B

Priority Applications (No Type Date): DE 2615341 A 19760408; DE 255639 A 19760628

Abstract (Basic): DE 2615341 A

Linear polyesters are stabilised by incorporation of phosphite esters of formula (I). In the formula, n_1 and n_3 are ≥ 1 ; n_2 is ≥ 0 . R is alkyl, aralkyl, cycloalkyl, aryl or hetaryl, at least one R contg. at least one residue of an alcohol with an oxetane gp. Ar is a residue of a phenol with ≥ 2 phenolic OH gps., where n_2 is not 0, the Ar gps. may be the same or different.

(I) are used in linear polyesters of high mol.wt., esp. polyalkylene terephthalates and in partic. polybutylene terephthalate, in amts. of 0.01-0.5 esp. 0.05-0.2%. Resistance to degradation by heat and UV light are improved, as shown by better retention of impact strength and extensibility. An example of (I) is isopropylidene diphenyl bis- bis-(3-ethyl-oxetan-3-yl methyl)phosphite .

Title Terms: STABILISED; LINEAR; ADD; PHOSPHITE

Derwent Class: A23; A60; E11

International Patent Class (Additional): C08K-005/52; C08L-067/02

File Segment: CPI

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 L 67/02

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 K 5/52

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 15 341 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 15 341

⑫

Aktenzeichen:

P 26 15 341.3

⑬

Anmeldetag:

8. 4. 76

⑭

Offenlegungstag:

27. 10. 77

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱ —

⑤④

Bezeichnung:

Phosphorigsäureester enthaltende Polyalkylenterephthalate

⑥①

Zusatz-zu:

P 22 55 639.4

⑦①

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑦②

Erfinder:

Binsack, Rudolf, Dr., 4150 Krefeld; Rempel, Dieter, Dr.,
5090 Leverkusen; Eimers, Erich, Dr., 4150 Krefeld

DT 26 15 341 A 1

Patentansprüche:

2615341

1. Verfahren zur Stabilisierung gemäß Hauptpatent
(Patentanmeldung P 22 55 639.4), dadurch gekennzeichnet,
daß anstelle hochmolekularer Polycarbonate hochmolekulare lineare
Polyester stabilisiert werden.
2. Hochmolekulare lineare Polyester, denen 0,01 - 0,5 Gew. %
Ester A zugesetzt werden.

Le A 16 918

- 8 -

709843/0173

ORIGINAL INSPECTED

Bayer Aktiengesellschaft

2

2615341

Zentralbereich
Patente, Marken
und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk

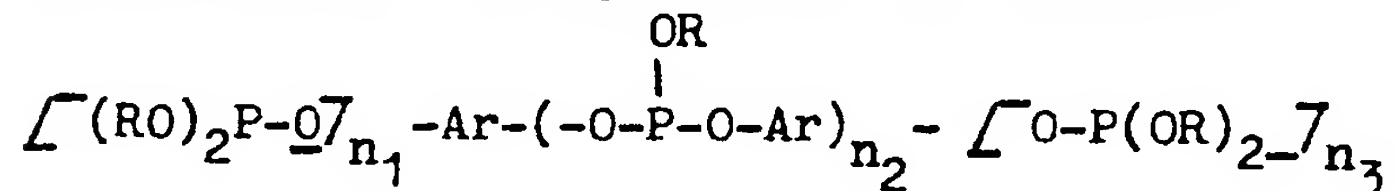
Pv/VS

- 7. April 1976

Phosphorigsäureester enthaltende Polyalkylenterephthalate
(Zusatz zu Patent (Anmeldung P 22 55 639.4))

Die DT-OS 2 255 639 betrifft

Ester der phosphorigen Säure der Formel A



worin

n_1 1 oder eine beliebige ganze Zahl > 1 ,

n_2 0 oder eine beliebige ganze Zahl > 0 ,

n_3 1 oder eine beliebige ganze Zahl > 1 ,

R Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl, wobei
mindestens einer der Reste R den Rest eines mindestens
eine Oxetangruppe enthaltenden
Alkohols darstellt, und

Ar den Rest eines Phenols mit zwei oder mehr phenolischen
Hydroxylgruppen bedeuten, wobei für $n_2 \neq 0$ Ar unter
sich gleich oder verschieden sein können, insbesondere

Ester der Formel A,

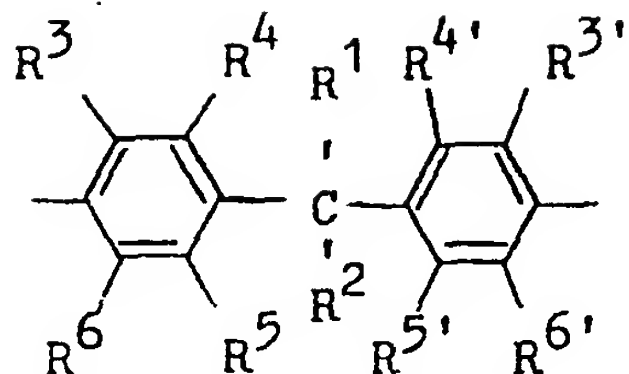
worin

R dem Rest eines oxetangruppenhaltigen C_1 - C_{18} -Monoalkohols
und

Ar einem Rest der Formel B

Le A 16 918

709843/0173



2615341

entspricht,

worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind, und H, C_1-C_{18} -Alkyl, ein- oder mehrkerniges C_3-C_6 -Cycloalkyl oder ein oder mehrkerniges C_6-C_{18} -Aryl bedeuten, und worin R^3 , $R^{3'}$, R^4 , $R^{4'}$, R^5 , $R^{5'}$, R^6 und $R^{6'}$, gleich oder verschieden sind und H, C_1-C_{18} -Alkyl, ein oder mehrkerniges C_3-C_6 -Cycloalkyl, ein- oder mehrkerniges C_6-C_{18} -Aryl, C_1-C_{18} -Alkoxy, C_1-C_{18} -Aryloxy oder Halogen bedeuten.

Weiterer Gegenstand der DT-OS 2 255 639 ist ein Verfahren zur Stabilisierung von hochmolekularen Polycarbonaten auf Basis aromatischer Bishydroxyverbindungen mittels der Ester A, die zu diesem Zweck vorzugsweise in Mengen von 0.02 - 0.3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, eingesetzt werden.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Ester A überraschenderweise auch zur Stabilisierung von linearen Polyestern eignen. So konnten bei der Stabilisierung von Polyalkylenterephthalaten wie Polyäthylenterephthalat, Polypropylenterephthalat, insbesondere Polybutylenterephthalat, aber auch von Polyalkylenterephthalat-Copolyestern, bei denen ein Teil der Terephthalsäurereste durch Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren oder aliphatischer cycloaliphatische Dicarbonsäuren und/oder ein Teil der Diolreste durch andere aliphatische (evtl. verzweigte), cycloaliphatische oder aromatische Diolreste ersetzt sind,

durch Zusatz der Ester A in Mengen von 0,01 bis 0,5 Gew. %, vorzugsweise in Mengen von 0.02 bis 0.3 Gew. %, in speziellen Fällen in Mengen von 0.05 bis 0.2 Gew. %, bezogen auf den linearen Polyester, sehr gute Ergebnisse erzielt werden.

Die Stabilisatoren werden mit Vorteil solchen linearen Polyestern oder Copolyestern zugesetzt, die thermischen und/oder oxydativen Belastungen oder starker UV-Bestrahlung ausgesetzt sind, unter denen sie Abbau erleiden und unter denen sie wesentliche Eigenschaften, die für ihre praktische Anwendung von großer Bedeutung sind, verlieren, z. B. Zähigkeit und Dehnungsfähigkeit.

Für die Stabilisierung mit den Estern A sehr gut geeignete lineare Polyester sind z. B. Polypropylenterephthalat, vorzugsweise Polybutylenterephthalat mit einem genügend hohen Molekulargewicht, gekennzeichnet durch eine Intrinsic-Viskosität von 0,5 bis 2,0 dl/g, bevorzugt von 0,6 bis 1,5 dl/g und besonders bevorzugt von 0,7 bis 1,3 dl/g, gemessen in einem Gemisch aus 50 % Phenol und 50 % Tetrachloräthan bei 25° C.

Die Herstellung der Polyalkylenterephthalate ist seit langem bekannt (vgl. Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, 695 f., Carl-Hanser-Verlag, München 1973 und die dort angegebenen Literaturstellen).

Die Herstellung der stabilisierten Polyester kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen, von denen beispielhaft folgende genannt werden:

a) Zusatz der Ester A in reiner oder gelöster Form zum geschmolzenen Polyester, z. B. beim Aufschmelzen auf einer Schnecke,

b) Auftragen der Ester A in reiner oder gelöster Form auf das Polyesterharz, das anschließend aufgeschmolzen und zum fertigen Formkörper verformt werden kann,

c) Zusatz der Ester A in reiner oder gelöster Form während der Oligokondensation bzw. während der Polykondensation bei der Herstellung des Polyesters.

Die erfindungsgemäß stabilisierten Polyester können, falls dies gewünscht wird, selbstverständlich neben den Estern A als Stabilisator, auch andere, übliche Zusatzstoffe enthalten. So können die stabilisierten Polyester enthalten:

übliche Verstärkungszusätze (vergl. z. B. DT-AS 20 42 447),
übliche flammwidrige Zusätze (vergl. z. B. DT-AS 20 42 450),
übliche Formtrennmittel (vergl. z. B. DT-OS 19 21 010),
übliche Nucleierungsmittel (vergl. z. B. DT-OS 21 11 605
und 21 39 125),

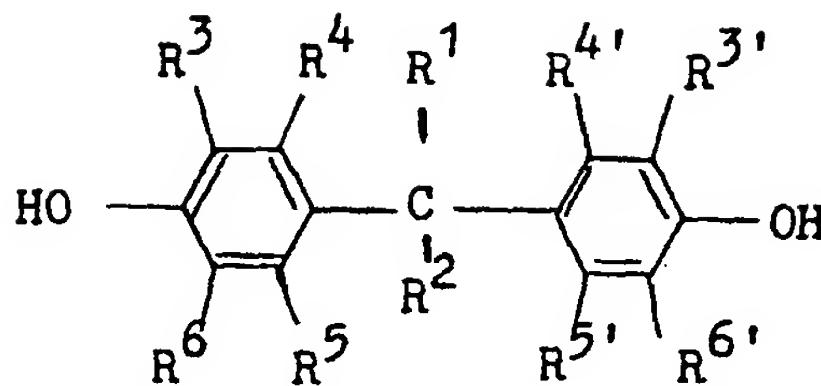
sowie übliche Farbstoffpigmente und andere Füllstoffe.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung gemäß Hauptpatent, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle hochmolekularer Polycarbonate hochmolekulare, lineare Polyester stabilisiert werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind lineare Polyester, denen 0,01 bis 0,5 Gew. % Ester A zugesetzt wurden.

Die Herstellung der Ester A erfolgt gewöhnlich so, daß man ein oder mehrere Bisphenole der Formel C

709843/0173



worin R^1 bis R^6 sowie $R^{3'}$ bis $R^{6'}$ die oben genannte Bedeutung haben, mit Triphenylphosphit im Molverhältnis 1 : 2 in Gegenwart eines alkalischen Katalysators unter Abspaltung von 2 Mol Phenol bei Temperaturen zwischen $100 - 180^\circ \text{C}$ umgesetzt, und das erhaltene Reaktionsprodukt mit einem oxetangruppenhaltigen $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Monoalkohol R-OH bei Temperaturen von $100\text{-}180^\circ \text{C}$ und in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt, wobei die Menge an oxetangruppenhaltigem Monoalkohol der abzusplittenden Phenolmenge äquivalent ist.

Die Stabilisierung der Polyester wird durch folgendes Beispiel erläutert:

Beispiel:

Auf einer Dreizonen-Einwellenschnecke mit folgenden Abmessungen:

Durchmesser:	6 cm
Länge:	162 cm
Einzugzone:	42 cm
Kompressionszone:	30 cm
Meteringzone:	90 cm

709843/0173

Le A 16 918

wurden bei 260° C 99,9 Teile Polybutylenterephthalat, Intrinsic-Viskosität 1,10 g/dl, und 0,1 Teil 4,4'-Isopropylidendiphenyl-bis-[bis -(3-äthyloxetan-3-ylmethyl)-phosphit_7 aufgeschmolzen und homogenisiert. Der Schmelzstrang wurde in Wasser abgekühlt und anschließend granuliert. Das Granulat wurde bei 260° C auf einer handelsüblichen Spritzgießmaschine zu Normkleinstäben bzw. zu Zugstäben verspritzt, die in einem Umlufttrockenschrank 160° C heißer Luft ausgesetzt wurden. Nach der thermisch-oxydativen Behandlung wurden folgende Eigenschaften gemessen:

709843/0173

Le A 16 918

Vergleich von stabilisiertem Polybutylenterephthalat mit nicht stabilisiertem Polybutylenterephthalat

Temperung an heißer Luft von 160°C						
	0 Tage	2 Tage	4 Tage	8 Tage	16 Tage	32 Tage
Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 in / KJ/m ² /						
Polybutylenterephthalat, stabilisiert	ng	ng	ng	ng	60,3	21,4
Polybutylenterephthalat, nicht stabilisiert	ng	ng	ng	14,1	6,1	5,2
Reißdehnung nach DIN 53 455 in %						
Polybutylenterephthalat, stabilisiert	262	139	115	95	10,9	2,7
Polybutylenterephthalat, nicht stabilisiert	304	129	12	11	1,2	0,8
Temperung an heißer Luft von 160°C						
	0 Tage	5 Tage	15 Tage	25 Tage	40 Tage	60 Tage

Intrinsic-Viskosität, gemessen in Phenol /						
Tetrachloräthan 1 : 1, in dl/g						
Polybutylenterephthalat, stabilisiert	1,10	1,04	1,00	0,98	0,94	0,92
Polybutylenterephthalat, nicht stabilisiert	1,10	0,98	0,80	0,65	0,60	0,54

"ng" bedeutet nicht gebrochen